



435.931

P A T E N T E  
D E  
I N V E N C I O N

435.931

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COMPUESTOS POLISILOXANICOS PROVISTOS DE GRUPOS HIDROXILICOS", a favor de la firma suiza CIBA-GEIGY AG, residente en BASILEA (Suiza)

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a nuevos compuestos polisiloxánicos provistos de grupos hidroxílicos, al procedimiento para prepararlos y al empleo de los nuevos polisiloxanoles para preparar y modificar resinas orgánicas.

5.

Las materias sintéticas modificadas con compuestos siloxánicos son conocidas. También se han propuesto ya para la modificación de resinas sintéticas polisiloxanos provistos de grupos terminales hidroxílicos.

10. En la patente británica nº 880.022 se describe un procedimiento para preparar polioxialquilenpolisiloxandioles



polímeros de bloque por reacción de polioxiálquiliglicoles de longitud determinada de cadena con polisiloxanos dialcoxiterminados. Estos polisiloxandioles polímeros de bloque hallan empleo, siempre que se trate de compuestos insolubles en agua, como agentes de plastificación para los cauchos. Pero como agentes de modificación para las resinas sintéticas presentan la desventaja de no impartir a la resina modificada ninguna propiedad hidrófoba.

5. En la memoria de patente alemana 1.618.836 se proponen trisiloxanoles cuyos grupos hidroxílicos están ligados directamente a átomos de Si como agentes de modificación para resinas orgánicas como las resinas de poliéster, de uretano y de epóxido. No obstante, estos siloxanoles adolecen del inconveniente de que su elaboración con resinas orgánicas presenta dificultades, por lo que no tienen buena aptitud como agentes de modificación. Además, los siloxanoles no se pueden incluir en la estructura de la reticulación sin desdoblamiento de condensados de peso molecular bajo, por lo que se obtienen materias de moldeo irregulares, atravesadas por burbujas gaseosas y que además presentan propiedades mecánicas empeoradas.

10. Ahora se ha descubierto que por reacción de polisiloxanos que contienen grupos hidroxílicos, alcoxílicos y aciloxílicos con determinados glicoles se obtienen nuevos polisiloxanoles que no presentan los inconvenientes mencionados antes, se preparan con facilidad según el invento e imparten a la resina modificada propiedades ventajosas, en especial respecto a una

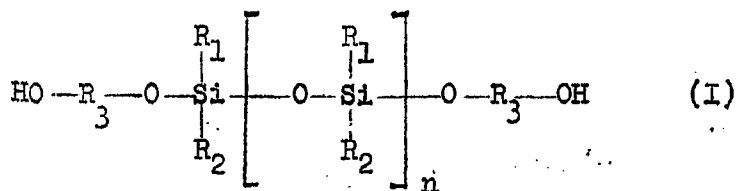
15.  
20.  
25.



absorción de agua muy pequeña.

Objeto de este invento son pues nuevos compuestos polisiloxánicos provistos de grupos hidroxílicos, de la fórmula I

5.

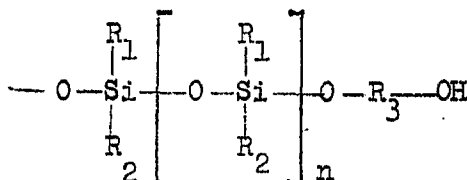


en la que

10.

$\text{R}_1$  y  $\text{R}_2$  son iguales o diferentes y significan cada uno un grupo de metilo, etilo, propilo o fenilo, el grupo  $-\text{O}-\text{R}_3-\text{OH}$  o el grupo

15.



además de que  $\text{R}_1$  y/o  $\text{R}_2$  dentro de la cadena polisiloxánica pueden significar diversos substituyentes,

20.

$\text{R}_3$  significa un radical alquilénico con 2 a 8 átomos de C, un radical alquilénico alquil-substituido y con 2 a 8 átomos de C en la cadena alquilénica (la cual puede estar eventualmente interrumpida

25.

por un radical  $-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{O}-$ ), un radical cicloalifático-alifático, un radical heterocíclico-alifático o un radical



heterocíclico-alifático o un radical  
aromático-alifático

y

n o la suma de n significa un número por  
valor de 1 a 30.

5.

De preferencia los polisiloxanos de la fórmula I contienen de 2 a 4 grupos hidroxílicos y n o la suma de n significa un número por valor de 2 a 20.

En particular, en la fórmula I significan

10.

$R_1$  y  $R_2$  cada uno un grupo de metilo, etilo, propilo o fenilo, además de que  $R_1$  y  $R_2$  junto al mismo átomo de Si significan substituyentes iguales y dentro de la cadena siloxánica significan substituyentes diferentes uno de otro,  $R_3$  significa un radical alquilénico con 2 a 6

15.

átomos de C, un radical alquilénico con 2 a 6 átomos en la cadena alquilénica y substituído por grupos de alquilo inferior ó un radical cicloalifático-alifático, y n significa un número por valor de 2 a 20.

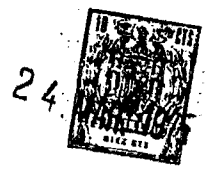
20.

Especialmente interesantes son los compuestos de la fórmula I en los que en la cadena polisiloxánica lineal alternan unidades dimetilsiloxánicas con unidades dipropilsiloxánicas o difenilsiloxánicas y  $R_3$  significa el radical alquilénico con 2 ó 3 átomos de C (de preferencia, 3 átomos de C) en la cadena alquilénica y

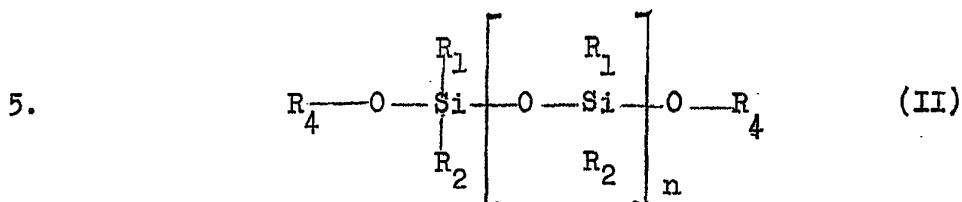
25.

substituído por alquilo inferior que se obtiene por desdoblamiento del grupo hidroxílico primario y secundario.

Los nuevos compuestos polisiloxánicos de la fórmula I provistos de grupos hidroxílicos se obtienen



haciendo reaccionar en caliente, y eventualmente en presencia de un catalizador, 1 mol de un polisiloxano de la fórmula II



en la que los radicales

10.  $\text{R}_4$  significan cada uno un átomo de hidrógeno, un grupo alquílico o un grupo acílico, con 2 moles de un glicol de la fórmula III



para formar compuestos de la fórmula I.

15. De preferencia se parte de los compuestos de la fórmula II en los que  $\text{R}_1$  y  $\text{R}_2$  significan cada uno un grupo de metilo, etilo, propilo o fenilo, además de que  $\text{R}_1$  y  $\text{R}_2$  junto al mismo átomo de Si significan substituyentes iguales y dentro de la cadena siloxánica significan substituyentes diferentes uno de otro,  $\text{R}_4$  significa un grupo inferior de alquilo o acilo, de preferencia un grupo alquílico inferior con 1 a 3 átomos de C, y  $n$  significa un número por valor de 2 a 20 y se los hace reaccionar con compuestos de la fórmula III en los que  $\text{R}_3$  significa un radical alquilénico con 2 a 6 átomos de C, un radical alquilénico con 2 a 6 átomos de C en la cadena alquilénica substituído por grupos de

20.

25.



alquilo inferior o un radical cicloalifático-alifático.

- En una modalidad especial de realización, se emplean como polisiloxanos compuestos de la fórmula II en los que en la cadena polisiloxánica lineal alternan unidades dimetilsiloxánicas con unidades dipropilsiloxánicas o difenilsiloxánicas y  $R_4$  significa el grupo de metilo, etilo o propilo y se hacen reaccionar éstos con glicoles de la fórmula III en los que  $R_3$  significa un radical alquilénico con 2 ó 3 átomos de C (preferentemente, 3 átomos de C) en la cadena alquilénica y substituido por grupos de alquilo inferior y los cuales presentan en la molécula un grupo hidroxílico primario y un grupo hidroxílico secundario.
- 5.
- 10.

- La reacción de los polisiloxanos de la fórmula II provistos de grupos hidroxílicos, alcoxílicos o aciloxílicos con los glicoles de la fórmula III se realiza por métodos conocidos. Los dos componentes, en cantidades más o menos estequiométricas, se mezclan en caliente y se hacen reaccionar en el intervalo de temperatura de unos 100 a 250° C, y preferentemente de 150 a 220° C, hasta que se obtiene la cantidad teórica de agua, alcohol o respectivamente ácido monocarboxílico que se desprende en la reacción. Si se emplean como glicoles de la fórmula III los provistos de dos grupos hidroxílicos primarios o dos grupos hidroxílicos secundarios, es ventajoso incluir estos glicoles en exceso estequiométrico y destilar continuamente el exceso durante la reacción de transformación. El final de la reacción de transformación puede averiguarse también
- 15.
- 20.
- 25.



por medio de una muestra enfriada hasta la temperatura del ambiente. Cuando la transformación es completa, no se produce ya en una muestra enfriada ninguna separación de fases.

5. Normalmente huelga en este procedimiento la presencia de un catalizador. Sin embargo, para acelerar la reacción de transformación pueden utilizarse catalizadores de reacción básica, ácida y aún neutra. En calidad de catalizadores se emplean preferentemente compuestos orgánicos de titanio (como el titanato de tetrabutilo o el titanato de tetraisopropilo), sales amónicas cuaternarias (como el cloruro de tetrametilamonio), haluros de aluminio y de boro o ácidos carboxílicos (en particular, el ácido trifluoroacético), lo mismo que catalizadores como los mencionados en la patente británica 880.022, citada al principio.
- 10.
- 15.

- Los polisiloxanos de la fórmula provistos de grupos reactivos son compuestos conocidos. Los polisiloxanos de la fórmula II que contienen grupos hidroxílicos pueden prepararse, por ejemplo, por el procedimiento descrito en la patente francesa 950.582, hidrolizando dialquil- y/o difenil-diclorosilanos en ácido sulfúrico. Otros procedimientos para la preparación de los polisiloxanos de la fórmula II se describen en compendio por W. Noll en "Chemie und Technologie der Silicone", Verlag Chemie GmbH, 1968, páginas 162-206.
- 20.
- 25.

En concepto de polisiloxanos de la fórmula II que contienen grupos alcoxílicos o aciloxílicos cabe citar, por ejemplo, los polidimetilsiloxanos, polimetil-



propilsiloxanos, polimetilfenilsiloxanos y polifenilsiloxanos terminados por metoxilo, etoxilo y acetoxilo. El peso molecular medio de estos polisiloxanos se halla en el intervalo de 300 a 3000, y preferentemente de 500 a 2500.

5.

Los glicoles de la fórmula III son igualmente compuestos conocidos y como glicoles preferidos que contienen un grupo hidroxílico primario y un grupo hidroxílico secundario cabe señalar: el propan-1,2-diol, el butan-1,3-diol, el 2,2-dimetilhexan-1,3-diol, el 2,2,4-trimetil-pentan-1,3-diol y el 2-etil-hexan-1,3-diol.

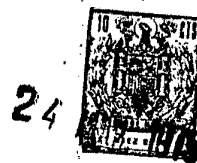
10.

Como glicoles primarios o secundarios de la fórmula III cabe citar: el etilenglicol, el propan-1,3-diol, el neopentilglicol, el butan-1,4-diol, el hexan-1,6-diol, el 2,2-dietilpropan-1,3-diol, el 2-metil-2-propilpropan-1,3-diol, el 2,2,4- o 2,4,4-trimetil-hexan-1,6-diol el 2-metil-2-etil-propan-1,3-diol, el octan-1,8-diol, el éster neopentilglicólico de ácido hidroxipiválico, el 1,1-, 1,2-, 1,3- y 1,4-bis-(hidroximetil)-ciclohexano y los derivados ciclohexénicos insaturados respectivos, como el 1,1-bis-(hidroximetil)-ciclohexeno, el 1,4-bis-(hidroximetil)-ciclohexano, el 1,4-bis-(hidroximetil)-benceno, el bisfenol A bis-oxialquilado, la hidroquinona bis-oxialquilada, el 2,2-bis-(4-hidroxiciclohexil)-propano y asimismo los dioles de la serie heterocíclico-alifática que se obtienen por adición de 2 moles de un óxido de alqueno (como el óxido de etileno, el óxido de propeno, el óxido de 1,2-buteno o el óxido de estireno) a 1 mol de un compuesto N-heterocíclico

15.

20.

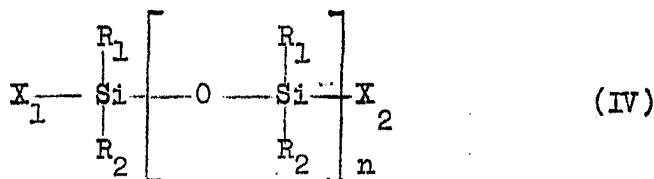
25.

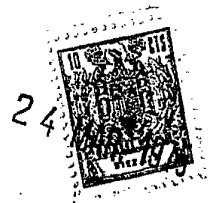


- mononuclear o polinuclear, como la hidantoína y sus derivados, el dihidrouracilo y sus derivados, el ácido barbitúrico y sus derivados, la bencimidazolona y la tetrahidrobencimidazolona con sus derivados, las bis-hidantoínas y los bis-dihidroureacilos con sus derivados.

5. A título de ejemplos merecen mención:
- la 1,3-di-(beta-hidroxietil)-5,5-dimetilhidantoína,
  - la 1,3-di-(beta-hidroxi-n-propil)-5,5-dimetilhidantoína,
  - 10. la 1,3-di-(beta-hidroxi-n-propil)-5-isopropilhidantoína,
  - la 1,3-di-(beta-hidroxi-n-propil)-5-etil-5-metilhidantoína,
  - la 1,3-di-(beta-hidroxietil)-bencimidazolona,
  - 15. la 1,3-di-(beta-hidroxietil)-tetrahidrobencimidazolona,
  - la 1,1'-metilen-bis-(3-beta-hidroxietil-5,5-dimetilhidantoína),
  - la 1,1'-metilen-bis-(3-beta-hidroxi-n-propil-5,5-dimetilhidantoína) y
  - 20. la 1,1'-metilen-bis-(3-beta-hidroxi-propil-5-isopropilhidantoína).

- Los polisiloxandioles de la fórmula I pueden obtenerse igualmente haciendo reaccionar en caliente, con disociación de hidrógeno o de cloruro de hidrógeno, 1 mol
25. de un polisiloxano de la fórmula IV





en la que

$X_1$  y  $X_2$  significan cada uno un átomo de hidrógeno o de cloro,

con 2 moles de un glicol de la fórmula III.2

5. Las condiciones de reacción en este procedimiento corresponden en general a las del procedimiento descrito antes. Cuando se emplea un polisiloxano de la fórmula IV clorado, la reacción de transformación se efectúa preferentemente, para eliminar el cloruro de hidrógeno que se origina, en presencia de un aceptor de cloruro de hidrógeno, como la piridina.

10. Los compuestos de la fórmula IV son igualmente compuestos conocidos y su preparación está descrita por W. Noll en "Chemie und Technologie der Silicone" (Verlag Chemie GmbH, 1968) en la página 166.

15. Los polisiloxanoles de este invento pueden utilizarse para la preparación y la modificación de resinas orgánicas, como las resinas uretánicas o epóxicas, y dan materias sintéticas flexibles, hidrófobas y con valiosas propiedades mecánicas. Los polisiloxanoles de este invento constituyen líquidos incoloros hasta débilmente coloreados y en comparación con los polisiloxanos convencionales tienen mejor compatibilidad con las mezclas endurecibles constituidas por poliepóxidos y anhídridos policarboxílicos, o sea que se trabajan con más facilidad. Los nuevos polisiloxanoles son igualmente valiosos agentes de hidrofobación para las resinas epoxídicas flexibilizadas con poliésteres. Como es sabido, las resinas epoxídicas flexibilizadas suelen adolecer



del inconveniente de que a medida que aumenta la flexibilización las materias de moldeo hechas de estas resinas tienden a mayor absorción de agua. Como se desprende del ejemplo de empleo, en las materias de moldeo hechas de resinas epoxídicas flexibilizadas modificadas con polisiloxandioles la absorción de agua es extremadamente pequeña, aún después de varias horas en agua hirviente.

5.

10.

15.

20.

25.

Los polisiloxanoles de este invento pueden utilizarse con mezclas endurecibles hechas de resinas epoxídicas y ácidos policarboxílicos o anhídridos policarboxílicos por todos los métodos conocidos. Si se quiere, el endurecimiento puede efectuarse también en dos etapas, interrumpiendo para ello prematuramente la reacción de endurecimiento, lo que da un precondensado endurecible que todavía es fusible y soluble (la llamada "fase B"). Asimismo es posible efectuar de tal forma la modificación de resinas epoxídicas, haciendo reaccionar el polisiloxanol de este invento con un ácido policarboxílico o un anhídrido policarboxílico, para formar un preaducto provisto de grupos carboxílicos, y empleando luego éste para el endurecimiento de las resinas epoxídicas o para la preparación de aductos endurecibles provistos de grupos epoxídicos. Para esto son aptos todos los poliepóxidos, ácidos policarboxílicos y anhídridos policarboxílicos. Tanto en la preparación del preaducto provisto de grupos carboxílicos como en la del aducto provisto de grupos epoxídicos el componente de ácido carboxílico o de resina epoxídica se emplea preferentemente en un exceso equivalente, o sea que por 1



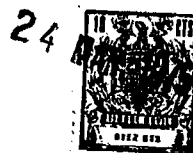
equivalente de hidroxilo del polisiloxanol se incluyen a lo menos 2 equivalentes de carboxilo, pero de preferencia más de 2 equivalentes de carboxilo, del ácido policarboxílico.

5. Ejemplo 1

- En un matraz de sulfonación provisto de agitador, termómetro y refrigerador descendente se tratan 2350 g (2,6 moles) de un poli-metil-fenil-siloxano lineal de peso molecular medio 900, provisto de grupos terminales metoxílicos, con 764 g (5,2 moles) de 2-etilhexan-1,3-diol, de lo que resulta una mezcla reaccional turbia. Al calentar hasta unos 90° C la mezcla se vuelve homogénea. A continuación se calienta hasta 180-190° C, lo que inicia el desprendimiento de metanol.
10. Al cabo de unas 3 horas existen 170 g de destilado, que también ha podido ser identificado como metanol por cromatografía faseosa. El destilado contiene todavía otras pequeñas porciones de derivados de siloxano de punto de ebullición bajo. A continuación se libera la mezcla reaccional, durante 1 hora todavía a 180° C y en vacío débil (alrededor de 80 a 100 Torr) de los otros derivados de siloxano de punto de ebullición bajo. Se obtienen así 45 g más de destilado. El producto resultante constituye un líquido incoloro con un peso de equivalentes de hidroxilo de 606. El análisis elemental y el espectro de resonancia magnética del núcleo confirman que el producto obtenido se compone de polimetilfenilsiloxandiol.
15. 20. 25.

Ejemplo 2

En el mismo equipo que se ha descrito en el



5. Ejemplo 1 se tratan 90 g (0,1 mol) de un polimetil-fenil-siloxano lineal de peso molecular medio 900, provisto de grupos terminales de metoxilo, con 48,0 g (0,2 moles) de 2,2-bis-(4'-hidroxiciclohexil)-propano y 300 mg de titanato de tetraisopropilo como catalizador, de lo que resulta una mezcla reaccional de dos fases. Al calentar hasta unos 135-138° C la mezcla se vuelve homogénea y a 170° C empieza un desprendimiento lento de metanol. Al cabo de 5 horas a 170° C y de otras 5 horas a 200° C se obtienen 6 cc de destilado y queda terminado el desprendimiento de metanol. Aplicando un vacío de 80 a 100 Torr se obtienen todavía 2 g de destilado. El producto obtenido es un líquido de color amarillo claro, con un peso de equivalentes de hidroxilo de 705.
- 10.

15.

Ejemplo 3

- En el mismo equipo que se ha descrito en el Ejemplo 1 se tratan 240 g (0,25 moles) de un polimetil-fenil-siloxano de peso molecular medio 960, provisto de tres grupos de metoxilo, con 115,1 g (0,75 moles + 5 % de exceso) de 2,2-dimetilhexan-1,3-diol, de lo que se origina una mezcla reaccional de dos fases. Con el calentamiento a 60-70° C la mezcla se vuelve homogénea. Para realizar la reacción de condensación se calienta la mezcla a 180-190° C durante 10 horas, bajo nitrógeno y mientras se destila metanol. A continuación, para completar la reacción y eliminar todas las porciones de punto de ebullición bajo, se deja reaccionar la mezcla bajo presión de 15 mm de Hg durante 3 horas. Se destilan así también porciones no reaccionadas de
- 20.
- 25.



2,2-dimetilhexan-1,3-diol, lo cual puede apreciarse por cromatografía gaseosa. El producto resultante constituye un aceite incoloro, límpido y de escasa viscosidad, con un peso de equivalentes de hidroxilo de 2103.

5. En el espectro H-NMR (100 Mc;  $\text{CDCl}_3$ ) han desaparecido las señales de los protones de  $\text{SiOCH}_3$  en  $\delta$  3,4 - 3,6 y han sido reemplazadas por las señales de los protones de  $\text{Si-O-CH}_2$  en  $\delta$  3,7 - 3,8.

Ejemplo 4

10. En el equipo del Ejemplo 1 se trataron 1635 g (1,5 moles) de un polimetilfenilsiloxano lineal de peso molecular medio 1090, provisto de grupos terminales de metoxilo, con 481,8 g (3 moles + 10 % de exceso) de 2-etilhexan-1,3-diol y se calentó a 180-190° C durante
15. 7 horas, bajo nitrógeno, con lo que se obtuvieron 108 g de destilado que se determinó por cromatografía gaseosa como metanol en el 90 %. Existían además porciones de componentes de punto de ebullición más alto. A continuación se dejó reaccionar la mezcla a 170° C / 15 Torr durante
20. 2 horas todavía, para separar del producto de la reacción todos los componentes de punto de ebullición más bajo. Se obtuvieron de nuevo 143,0 g de destilado. El producto resultante constituye un líquido incoloro con una equivalencia de hidroxilo de 1170.

25.

EJEMPLOS DE EMPLEO

Ejemplo I

Ejemplo de empleo

Se mezclan a 120°C 50 partes en peso del gli-



- col provisto de grupos polisiloxánicos preparado en el Ejemplo 1 con 100 partes en peso de un aducto provisto de grupos de epóxido cuya preparación se describe más abajo, 15 partes en peso de anhídrido hexahidroftálico y 35 partes en peso de un endurecedor aducto ácido cuya preparación se describe igualmente más abajo, más 1 parte en peso de una solución de 0,82 partes en peso de sodio en 100 partes en peso de 2,4-di-hidroxi-3-hidroxi-metilpentano como catalizador. Se vierte la mezcla en un molde de aluminio caldeado a 120° C y se la endurece a esta temperatura durante 6 horas.

Los cuerpos de colada que se obtienen presentan las propiedades siguientes:

- Absorción de agua después de 100 horas a 100° C: 0,4 %  
después de 180 horas a 100° C: 1,5 %

Preparación del aducto provisto de grupos de epóxido

- Se dejan reaccionar durante 3 horas a 140° C, bajo atmósfera de nitrógeno, 3300 g de un poliéster ácido con un peso de equivalentes de ácido de 1530, obtenido a partir de 11 moles de ácido sebácico y 10 moles de hexandiol, con 794 g de 3-(3',4'-epoxiciclohexil)-8,9-epoxi-2,4-dioxaspiro-(5.5)-undecano, de un contenido de epóxido de 6,8 equivalentes por kg (lo que corresponde a una relación de 1 grupo carboxílico del poliéster por 2,5 equivalentes de grupos de epóxido).

Preparación del endurecedor aducto ácido

Se hacen reaccionar a 140° C durante 6 horas 30 g de anhídrido hexahidroftálico, 50 g de una mezcla de ácidos grasos oligómera con un peso de equivalentes



de ácido de 292, preparada por dimerización de ácidos grasos superiores insaturados, y 7,5 g de éter butandiol-1,4-diglicídico. A 70 g del aducto resultante se añaden 30 g de anhídrido dodeconilsuccínico.

5. Ejemplo de comparación

En lugar de las 50 partes en peso del glicol provisto de grupos polisiloxánicos se mezclan 40 partes en peso de un poliéster provisto de grupos terminales hidroxílicos, preparado por reacción de 7 moles de ácido adípico, 4 moles de neopentilglicol y 4 moles de butan-1,4-diol a 165° C hasta que el peso de equivalentes de hidroxilo se halla entre 800 y 1000, con 100 partes en peso del aducto provisto de grupos de epóxido que se ha descrito antes, 15 partes en peso de anhídrido hexahidroftálico, 35 partes en peso del endurecedor aducto ácido descrito antes y 1 parte en peso del mismo catalizador, y se endurece en las mismas condiciones.

Los cuerpos de colada resultantes tienen las propiedades siguientes:

20. Absorción de agua después de 100 horas a 100° C: > 10 %  
después de 120 horas a 100° C: muestras destruidas.

Ejemplo II

25. Se mezclan a 120° C 90 partes en peso del triol provisto de grupos polisiloxánicos preparado en el Ejemplo 3 con 100 partes en peso de 3',4'-epoxiciclohexilmetil-3,4-epoxiciclohexilcarboxilato de un contenido de epóxido de 7,3 equivalentes por kg, 46 partes en peso de anhídrido hexahidroftálico, 1,5 partes en peso de

24



5. éter diglicidílico de butandiol, 7,5 partes en peso de anhídrido dodecanilsuccínico, 108,6 partes en peso de una mezcla oligómera de ácidos grasos con un peso de equivalentes de ácido de 292, obtenida por dimerización de ácidos grasos superiores insaturados, y 1 parte en peso de una solución de 0,82 partes en peso de sodio en 100 partes en peso de 2,4-di-hidroxi-3-hidroxi-metilpentano como catalizador, con adición de 400 partes en peso de cuarzo en polvo (K 8) como materia de relleno, se cuele
10. la mezcla en un molde de aluminio caldeado a 120°C y se la endurece a esta temperatura durante 10 horas. Los cuerpos de colada obtenidos presentan las propiedades siguientes:

15. Absorción de agua después de 100 horas a 100°C: 0,25 %  
después de 200 horas a 100°C: 0,40 %.

Ejemplo III

- a) Preparación de un aducto portador de grupos carboxílicos a partir de polisiloxanglicol y ácido graso dimerizado
20. En un matraz de sulfonación de 1,5 litros y en corriente de N<sub>2</sub> se calientan a 160°C 620 g (0,53 equivalentes de hidroxilo) del polisiloxanglicol preparado en el Ejemplo 4 y 650 g (2,2 equivalentes de carboxilo) de ácido graso dimerizado (designación comercial:
25. "Empol 1024"). El agua que se va originando durante la formación del éster se elimina en corriente de N<sub>2</sub>. Se mantiene la mezcla durante 20 horas a 160°C hasta que el peso de equivalentes de carboxilo es de 1400 aproximadamente. El producto constituye un éster límpido de



color amarillo, que se enturbia con el reposo o con el enfriamiento a menos de 30° C.

Viscosidad a 25° C: 6500 a 8000 cP

Rendimiento: 97 % de la teoría.

5. b) Preparación de un aducto portador de grupos epoxídicos

Se mezclan 338 g (1,1 equivalentes de carboxilo) del éster obtenido antes con 151 g (4,7 equivalentes de epóxido) de 3',4'-epoxiciclohexilmetil-3,4'-epoxiciclohexilcarboxilato de un contenido de epóxido de 7,17 equivalentes por kg y se calienta la mezcla a 100° C en el matraz de sulfonación. Después de 4 a 5 horas de reacción a esta temperatura, el contenido de epóxido es de 4,2 a 4,3 equivalentes por kg (en teoría, 4,19). Se interrumpe luego la reacción dejando enfriar el producto hasta la temperatura del ambiente. El producto es una resina límpida de color pardo mediano.

Viscosidad a 25° C: 10.000 a 12.000 cP

Rendimiento: 98 % de la teoría.

20. c) Preparación de cuernos de moldeo

1. Se mezclan a 120° C 151 g del éster ácido portador de grupos polisiloxánicos preparado según a) del Ejemplo III con

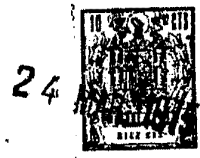
72 g de 3',4'-epoxiciclohexilmetil-3,4'-epoxiciclohexilcarboxilato de un contenido de epóxido de 7,17 equivalentes por kg

46 g de anhídrido hexahidroftálico

1,5 g de éster butandioldiglicídilico

7,5 g de anhídrido dodecenilsuccínico

25.



- 6 g de una mezcla oligómera de ácidos grasos con un peso de equivalentes de ácido de 292, obtenida por dimerización de ácidos grasos superiores insaturados, y
- 5. 1 g de una solución de 0,82 g de sodio en 100 g de 2,4-dihidroxi-3-hidroxi-metilpentano como catalizador, con adición de
- 400 g de cuarzo en polvo como materia de relleno,
- 10. se cuele la mezcla en un molde de aluminio caldeado a 120° C y se la endurece durante 10 horas a esta temperatura.

Los cuerpos de colada resultantes tienen las propiedades siguientes:

- 15. Absorción de H<sub>2</sub>O a 23° C después de 20 días: 0,5 %  
 a 23° C después de 100 días: 0,9 %  
 a 100° C después de 200 horas: 2,0 %  
 a 100° C después de 1000 horas: 6,1 %.
- Estabilidad en agua hirviente: 1500 a 1700 horas
- 20. Factor de pérdida dieléctrica (tg δ) a 120° C 11 %
- Resistencia a las corrientes de fuga (DIN 53480) > 3000 gotas
- Resistencia superficial (DIN 53482) 6 x 10<sup>-14</sup> Ω
- Permeabilidad al vapor de agua según Deeg y Frosch, a 23° C 2,8 x 10<sup>-8</sup>
- 25. Resistencia al arco voltaico (ASTM 495) grado 3
- 2. 223 g de la resina epoxídica portadora de grupos polisiloxánicos preparada según b) del Ejemplo III se mezclan a 120° C con



- 46 g de anhídrido hexahidroftálico
- 1,5 g de éter butandioldiglicídilico
- 7,5 g de anhídrido dodecenilsulccínico
- 6 g de una mezcla oligómera de ácidos grasos
- 5. con un peso de equivalentes de ácido de 292, obtenida por dimerización de ácidos grasos superiores insaturados, y
- 1 g de una solución de 0,82 g de sodio en 100 g de 2,4-dihidroxi-3-hidroxi-metilpentano como catalizador,
- 10. con adición de
- 400 g de cuarzo en polvo como materia de relleno,
- se cuele la mezcla en un molde de aluminio caldeado a 120° C y se la endurece a esta temperatura durante 10
- 15. horas.

Los cuerpos de moldeo obtenidos presentan las propiedades siguientes:

- Absorción de H<sub>2</sub>O a 23° C después de 20 días: 0,4 %
- a 23° C después de 100 días: 0,8 %
- 20. a 100° C después de 200 horas: 1,7 %
- a 100° C después de 1000 horas: 4,6 %.

Estabilidad en agua hirviendo 1600 a 1800 horas

Factor de pérdida dieléctrica

(tg δ) a 120° C 10 %

- 25. Resistencia a las corrientes de fuga (DIN 53480) > 3000 gotas
- Resistencia superficial (DIN 53482) 9 x 10<sup>14</sup> Ω
- Permeabilidad al vapor de agua según Deeg y Frosch, a 23° C 2,1 x 10<sup>-8</sup>
- Resistencia al arco voltaico (ASTM 495) grado 3



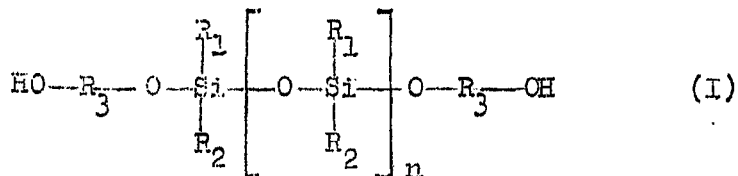
REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente suiza nº 4106/74 del 25 de Marzo de 1974.

5.

1. Procedimiento para la preparación de compuestos polisiloxánicos, provistos de grupos hidroxílicos, de la fórmula I

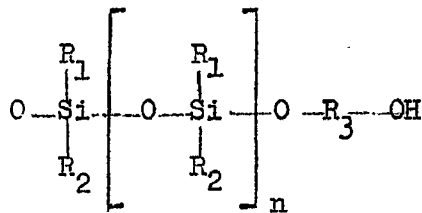
10.



en la que

R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son iguales o diferentes y significan cada uno un grupo de metilo, etilo, propilo o fenilo, el grupo -O-R<sub>3</sub>-OH o el grupo

15.



20.

además de que R<sub>1</sub> y/o R<sub>2</sub> dentro de la cadena polisiloxánica pueden significar diversos substituyentes,

R<sub>3</sub> significa un radical alquilénico con 2 a 8 átomos de C, un radical alquilénico alquil-substituido y con 2 a 8 átomos de C en la cadena alquilénica (la cual puede estar eventualmente interrumpida por un radical

25.



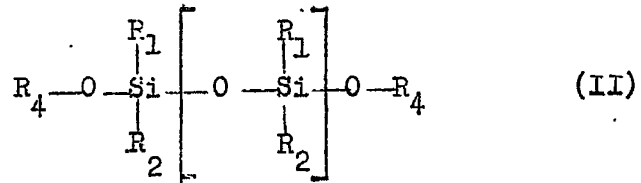
$\overset{O}{\parallel}$ -C-O-), un radical cicloalifático-alifático, un radical heterocíclico-alifático o un radical aromático-alifático

y

5.  $\underline{n}$  o la suma de  $\underline{n}$  significa un número por valor de 1 a 30,

caracterizado por hacerse reaccionar en caliente, y eventualmente en presencia de un catalizador, 1 mol de un polisiloxano de la fórmula II

- 10.



en la que los radicales

15.  $R_4$  significan cada uno un átomo de hidrógeno, un grupo de alquilo o un grupo de acilo, con 2 moles de un glicol de la fórmula III



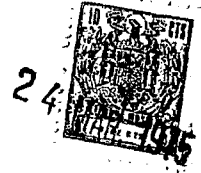
para formar compuestos de la fórmula I.

20. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse preferentemente en su realización compuestos de la fórmula II en los que el radical  $R_4$  está contenido de 2 a 4 veces y  $\underline{n}$  o la suma de  $\underline{n}$  significa un número por valor de 1 a 20.

25. 3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse también preferentemente en su realización compuestos de la fórmula II en los que  $R_1$  y  $R_2$  significan cada uno un grupo de metilo, etilo, propilo o



- fenilo y  $R_1$  y  $R_2$  junto al mismo átomo de Si significan substituyentes iguales y dentro de la cadena siloxénica significan substituyentes distintos uno de otro,  $R_4$  significa un grupo inferior de alquilo o acilo y  $n$  significa un número por valor de 2 a 20.
5. 4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por partirse de compuestos de la fórmula II en los que en la cadena polisiloxénica alternan unidades dimetilsiloxénicas con unidades dipropilsiloxénicas o difenilsiloxénicas y  $R_4$  significa el grupo de metilo, etilo o propilo.
10. 5. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse en su realización selectivamente compuestos de la fórmula III en los que  $R_3$  significa un radical alquilénico con 2 a 6 átomos de C, un radical alquilónico con 2 a 6 átomos de C en la cadena alquilónica, substituído por grupos de alquilo inferior, o un radical cicloalifático-alifático.
15. 6. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse en su realización más selectivamente compuestos de la fórmula III en los que  $R_3$  significa el radical alquilénico con 3 átomos de C en la cadena alquilónica, substituído por alquilo inferior, que se obtiene por separación del grupo hidroxílico primario y secundario.
20. 7. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado por emplearse particularmente en calidad de compuestos de la fórmula III, el 2-otilhexan-1,3-diol o el 2,2-dimetilhexan-1,3-diol.
- 25.



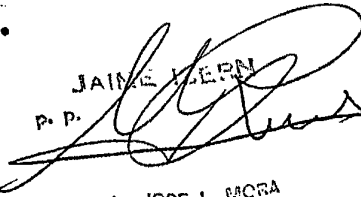
8. Procedimiento para la preparación de compuestos polisiloxánicos provistos de grupos hidroxílicos.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 24 páginas foliadas y escri-

5. tas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 24 de Marzo de 1975

p. a.

JAIMÉ LERN  
P. P.  


Firmado: JOSE L. MCRA